



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-342486

出 願 人

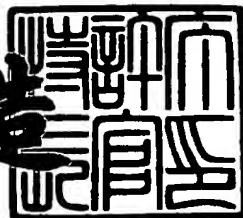
Applicant(s):

富士電機株式会社

2001年 6月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕



出証番号 出証特2001-3059772

【書類名】 特許願

【整理番号】 00P01158

【提出日】 平成12年11月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/84
G11B 5/70

【発明の名称】 磁気記録媒体およびその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

【氏名】 滝澤 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

【氏名】 上住 洋之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

【氏名】 清水 貴宏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

【氏名】 及川 忠昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005234

【氏名又は名称】 富士電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077481

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷 義一

【選任した代理人】

【識別番号】 100088915

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 和夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100106998

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 傳一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013424

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707403

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性基体上に少なくとも非磁性下地層、非磁性中間層、磁性層、保護層、および液体潤滑剤層が順次積層された磁気記録媒体の製造方法であって、

前記非磁性基体上に、 H_2O の分圧が 2×10^{-10} Torr 以下のスパッタ雰囲気中でスパッタすることによって、非磁性下地層を形成する工程と、

前記非磁性下地層の上に、 H_2O の分圧が 2×10^{-10} Torr 以下のスパッタ雰囲気中でスパッタすることによって、非磁性中間層を形成する工程と、

前記非磁性中間層の上に、 H_2O の分圧が 2×10^{-10} Torr 以下のスパッタ雰囲気中でスパッタすることによって、強磁性を有する結晶粒とそれを取り巻く非磁性粒界とからなる磁性層を形成する工程と、

前記磁性層の上に保護層を形成する工程と、

前記保護層の上に液体潤滑剤層を形成する工程と、
を具えることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項2】 前記非磁性中間層が、Ti、Cr、Zr、Hf、Ti合金、Cr合金、Zr合金、およびHf合金よりなる群から選択される金属よりなり、六方最密充填構造の結晶構造を有することを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 前記非磁性中間層の膜厚が、0.5 nm～20 nmであることを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記磁性層中の非磁性粒界は、Mg、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Co、Zr、Ta、W、およびHfよりなる群から選択される少なくとも1つの元素の酸化物または窒化物からなることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 前記非磁性下地層が、CrまたはCr合金からなることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 前記非磁性基体が、結晶化ガラス、化学強化ガラス、または

プラスチックであることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 前記非磁性下地層を形成する工程、非磁性中間層を形成する工程、磁性層を形成する工程、保護層を形成する工程、および液体潤滑剤層を形成する工程を、非磁性基体を事前に加熱せずに行うことを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 請求項1から7のいずれかの方法で製造されることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コンピューターの外部記憶装置およびハードディスクドライブなどで用いられる磁気記録媒体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ハードディスクなどで用いられる磁気記録媒体の記録密度に対する要求は、年々増加の一途をたどっている。この高記録密度化への厳しい要求を達成するためには、磁性薄膜の高保磁力化と、低ノイズ化が極めて重要となる。そこで、従来から様々な磁性層の組成および構造、非磁性下地層の材料、ならびに成膜方法などが提案されている。

【0003】

例えば、日本特許第2806443号には、基体の表面上に金属下地層を介して、または介さずに強磁性金属層が形成されている磁気記録媒体において、該金属下地層および/または強磁性層の酸素濃度を100wt ppmとすることによって、高い保磁力を有することができる磁気記録媒体を提供している。ここで用いている強磁性金属層はCo基合金であり、金属下地層としてはCr、Ti、W、およびその合金が挙げられている。

【0004】

さらに、近年では一般にグラニュラー磁性層と呼ばれる、磁性結晶粒の周囲を

酸化物や窒化物などの非磁性非金属物質で囲んだ構造をもつ磁性層が提案されている。

【0005】

例えば、特開平8-255342号公報には、非磁性基板上に非磁性膜、強磁性膜、非磁性膜を順次積層した後、加熱処理を行うことにより、非磁性膜中に強磁性の結晶粒が分散したグラニュラー記録層を形成することによって低ノイズ化を図ることが記載されている。この場合の磁性層としては、コバルトまたはコバルトを主成分とする合金が用いられており、非磁性膜としては、金属、酸化物、窒化物、炭素または炭化物などが用いられている。また、U.S.P. 5, 679, 473号には、 SiO_2 などの酸化物が添加された $CoNiPt$ ターゲットを用い、RFスパッタリングを行うことによって磁性結晶粒が、非磁性の酸化物で囲まれて個々に分離した構造をもつグラニュラー磁性膜が形成でき、高 H_c と低ノイズ化が実現されることが記載されている。

【0006】

グラニュラー磁性層は、非磁性非金属の粒界相が磁性粒子を物理的に分離するため、磁性粒子間の磁気的な相互作用が低下し、記録ビットの遷移領域に生じるジグザグ磁壁の形成を制御するので、低ノイズ特性が得られると考えられている。

【0007】

記録媒体のノイズの起因は、媒体を構成する磁性粒子のサイズおよび磁気的な粒子間相互作用による磁化の揺らぎである。記録密度の向上に合わせ高S/NRを維持するためには、1ビットセル当たりの磁性粒子数を一定値以上に保つこと、つまり磁性粒子の微細化が必要である。しかし、磁性粒子間に大きな交換相互作用が働く状態では、結晶粒子の微細化が必ずしも磁化反転単位の微細化を意味しないことが多い。このため、活性化磁化モーメントで示される磁化反転単位そのものを小さくするために、粒子間交換相互作用を抑圧することも合わせて必要となる。さらに微細化に際し、超常磁性状態に陥らず、高分解能記録に必須の磁気特性($H_c/M_r t$ を大きく)を得られるように、磁性粒子自体にある程度大きな磁気異方性エネルギーが必要となる。非磁性マトリクス中に高磁気異方性エネ

ルギーの磁性粒子を分散させるグラニュラー構造の狙いは、高S/N化の為に上述の厳しい要求をすべて満足することにある。

【0008】

従来用いられてきたCoCr系金属磁性層では、高温成膜をすることにより、CrがCo系磁性粒から偏析することで粒界に析出し、磁性粒子間の磁気的相互作用を低減させているが、グラニュラー磁性層の場合はこの粒界相として非磁性非金属の物質を用いるため、従来のCrに比べて偏析し易く、比較的容易に磁性粒の孤立化が促進できるという利点がある。特に、従来のCoCr系金属磁性層の場合は成膜時の基板温度を200°C以上に上昇させることがCrの十分な偏析に必要不可欠であり、前述の日本特許第2806443号においても、基板温度を60~150°Cに加熱する必要があるのに対し、グラニュラー磁性層の場合は加熱なしでの成膜においても、その非磁性非金属の物質は偏析を生じるという利点もある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、グラニュラー磁性層を有する磁気記録媒体は所望の磁気特性、特に高保磁力Hcを実現するために比較的多量のPtをCo合金に添加する必要が生じる。具体的には約28000cのHcを実現しようとした場合、16at%もの高価なPtを必要とする。これに対し、従来のCoCr系金属磁性膜において同程度のOcを実現するためには、約8at%のPt添加に留まる。近年の高記録密度化に対し、30000e以上の高いHcが要求されていることから、高価なPtをさらに添加しなければならない。しかし、低価格化への流れとは逆行してしまい、製造コストの観点から問題となる。また、Ptの量が増加すると媒体ノイズも増加することから、要求されている媒体ノイズの低減という観点からもグラニュラー磁性層の制御が必要とされている。

【0010】

本発明はこれらの要求を満足する、つまりグラニュラー磁性層を有し、高いHc化、低コスト化、およびさらに低ノイズ化された特性を有する磁気記録媒体およびその製造方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

このようなグラニュラー磁性層を有する磁気記録媒体において、高Hc化、低成本化、およびさらなる低ノイズ化を達成するために銳意検討した結果、スパッタ装置の到達圧力を改善し清浄雰囲気下とすることにより、高価なPtを増加させることなく高Hc化および低媒体ノイズ化が図られることがわかった。

【0012】

具体的には、本発明における、非磁性基体上に少なくとも非磁性下地層、非磁性中間層、磁性層、保護層、および液体潤滑剤層が順次積層された磁気記録媒体の製造方法は、

前述の非磁性基体上に、H₂Oの分圧が 2×10^{-10} Torr以下のスパッタ雰囲気中でスパッタすることによって、非磁性下地層を形成する工程と、

該非磁性下地層の上に、H₂Oの分圧が 2×10^{-10} Torr以下のスパッタ雰囲気中でスパッタすることによって、非磁性中間層を形成する工程と、

該非磁性中間層の上に、H₂Oの分圧が 2×10^{-10} Torr以下のスパッタ雰囲気中でスパッタすることによって、強磁性を有する結晶粒とそれを取り巻く非磁性粒界とからなる磁性層を形成する工程と、

該磁性層の上に保護層を形成する工程と、

該保護層の上に液体潤滑剤層を形成する工程と、
を具える。

【0013】

ここで、前述の非磁性中間層が、Ti、Cr、Zr、Hf、Ti合金、Cr合金、Zr合金、およびHf合金よりなる群から選択される金属よりなり、六方最密充填構造の結晶構造を有することが好ましい。そして前述の非磁性中間層の膜厚が、0.5 nm～20 nmであることが好ましい。

【0014】

また、前述の磁性層中の非磁性粒界は、Mg、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Co、Zr、Ta、W、およびHfよりなる群から選択される少なくとも1つの元素の酸化物または窒化物からなることが好ましい。

【0015】

さらに、前述の非磁性下地層が、CrまたはCr合金からなり、前述の非磁性基体が、結晶化ガラス、化学強化ガラス、またはプラスチックであることが好ましい。

【0016】

上述の製造方法において、非磁性下地層を形成する工程、非磁性中間層を形成する工程、磁性層を形成する工程、保護層を形成する工程、および液体潤滑剤層を形成する工程を、非磁性基体を事前に加熱せずに行ってもよい。

【0017】

さらに、本発明は上述の製造方法によって得られた磁気記録媒体も提供する。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、図1を参照しながら、詳細に説明する。図1は、本発明の一例を示す磁気記録媒体の断面略図である。図1の磁気記録媒体は、非磁性基体1上に非磁性下地層2、非磁性中間層3、磁性層4、保護層5が順次形成された構造をしており、さらにその上に液体潤滑剤層6が形成されている。

【0019】

非磁性基体1としては、通常の磁気記録媒体に用いられる、NiPメッキを施したAl合金、強化ガラス、または結晶化ガラスを用いることができる。さらに、本発明では基板を加熱しないことより、ポリカーボネート、ポリオレフィン、または他の樹脂を射出成形することで作製した基板を用いることができる。

【0020】

この非磁性基体1の上に、スパッタ法によって非磁性下地層を形成する。このときのスパッタ条件は、スパッタ室内の到達圧力を低下させ、H₂O分圧を2×10⁻¹⁰Torr以下にして、清浄な雰囲気下とすることが好ましい。

【0021】

非磁性下地層2は、NiAl、Crなどを含む非磁性体により構成されるが、好適にはCrまたはCr合金を用いることができる。Cr合金としては、CrMn、CrTi、CrV、およびCrWなどが好ましい。得られる非磁性下地層2

は、特に限定されないが、5 nmから50 nmの厚さを有することが好ましい。

【0022】

次いで、該非磁性下地層2の上に、スパッタ法によって非磁性中間層3を形成する。このときのスパッタ条件は、スパッタ室内の到達圧力を低下させ、H₂O分圧を 2×10^{-10} Torr以下にして、清浄な雰囲気下とすることが好ましい。

【0023】

非磁性中間層3は、Ti、Cr、Zr、Hf、Ti合金、Cr合金、Zr合金、およびHf合金よりなる群から選択される材料からなり、その結晶構造が六方最密充填構造である。この非磁性中間層3は、非磁性下地層2からの酸素をゲッターし、かつ非磁性中間層3の表面では本質的に酸素を含まない金属表面を有しており、次に形成されるグラニュラー磁性層を成膜する表面状態が改善されている。従って、この非磁性中間層3の上に形成されるグラニュラー磁性層の初期成長状態が改質され、均一に成長した強磁性結晶粒内に留まるPtが増加し、容易に高Hc化が図ることができる。

【0024】

非磁性中間層3の膜厚は、特に制限されるものではないが、0.5 nmから20 nmの膜厚を有する。

【0025】

次に、該非磁性中間層3の上に、スパッタ法によって磁性層4を形成する。このときのスパッタ条件は、スパッタ室内の到達圧力を低下させ、H₂O分圧を 2×10^{-10} Torr以下にして、清浄な雰囲気下とすることが好ましい。

【0026】

磁性層4は、強磁性を有する結晶粒とそれを取り巻く非磁性粒界からなり、かつその非磁性粒界が、金属（ここではSiも含む）の酸化物または窒化物からなる、いわゆるグラニュラー磁性層である。このような構造は、例えば非磁性粒界を構成する酸化物を含有する強磁性金属をターゲットとして、上述のスパッタ条件においてスパッタリングすることにより作製することができる。

【0027】

ここで、強磁性を有する結晶を構成する材料は、特に限定されないが、CoPt系合金が好適に用いられる。特に、CoPt合金にCr、Ni、およびTaよりなる群より選択される少なくとも一つの元素を添加することが、媒体ノイズの低減のためには望ましい。一方、非磁性粒界を構成する材料としては、Mg、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Co、Zr、Ta、W、およびHfよりなる群から選択された少なくとも1つの元素の酸化物または窒化物を用いることが、安定なグラニュラー構造を形成するためには特に望ましい。磁性層の膜厚は特に制限されるものでなく、記録再生時に十分なヘッド再生出力を得るための膜厚が必要とされる。

【0028】

次いで、該磁性層4の上に、保護層5がスパッタ法などを用いて形成される。保護層5としては、カーボンを主体とする薄膜が用いられる。そして、該保護層5の上に液体潤滑剤層6が形成される。液体潤滑剤層6としては、パーフルオロポリエーテル系の潤滑剤を用いることができる。

【0029】

このようにして、本発明に記載の磁気記録媒体を形成する。このようにして本発明の製造方法を用いて得られた磁気記録媒体は、従来の磁気記録媒体のような基板加熱を省略しても高Hc化と低媒体ノイズ化を図ることが可能となり、製造工程の簡略化、および安価なプラスチックを基板として使用することが可能となることに伴う製造コストの低下も図ることができる。

【0030】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、これは本発明の範囲を限定するものではない。

【0031】

【実施例1】

非磁性体1として、複数の表面が平滑な化学強化ガラス基板（HOYA社製N-10ガラス基板）を用い、これらを精密洗浄した後、H₂O分圧を 3×10^{-11} Torrの条件下のスパッタ装置内に導入した。そして、各基板上にArガス圧

5 mTorr 下の DC マグнетロンスパッタ法によって Cr-20 at%Mo (Mo を 20 at% 含む Cr 合金) からなる膜厚 15 nm の非磁性下地層 2 を形成した。引き続き、各非磁性下地層 2 の上に、Ar ガス圧 5 mTorr 下の DC マグネットロンスパッタ法によって、Co-40 at%Cr からなる膜厚 10 nm の非磁性中間層 3 を形成した。そして、各非磁性中間層 3 の上に、SiO₂ を 10 mol 1% 添加した Co-12 at%Cr-12 at%Pt ターゲットを用いて、Ar ガス圧 3 mTorr 下の RF スパッタ法により、グラニュラー磁性層を膜厚 12 nm から 28 nm (残留磁束密度 × 膜厚積 Brδ 55~130 G μm) までそれぞれ変化させて形成した。続けて、各グラニュラー磁性層の上に、スパッタ法により膜厚 10 nm のカーボン保護層 5 を形成した後、各基板を真空中から取り出した。そして、各カーボン保護層 5 の上に、液体潤滑剤を塗布して、膜厚 1.5 nm の液体潤滑剤層 6 を形成し、図 1 に示すような構成の磁気記録媒体を製造した。

【0032】

なお、成膜に先立つ基板の加熱は行っていない。

【0033】

得られた各磁気記録媒体について、振動試料型磁気力計 (VSM) を用いて保磁力 H_c を測定し、図 2 に残留磁束密度 × 膜厚積 Brδ に対する保磁力 H_c の変化を示した。また、膜厚が 15 nm (Brδ が 70 G μm) の磁気記録媒体に対して、GMR ヘッドを用いてスピンドルテスターで S/NR (対信号雑音比) を測定し、図 4 に線記録密度 kFCI に対する S/NR (対信号雑音比) の変化を示した。

【0034】

[比較例 1]

H₂O の分圧が 4×10^{-10} Torr の条件下のスパッタ装置にて、非磁性下地層 2、非磁性中間層 3、および磁性層 4 を形成することを除いて、実施例 1 と同様にして図 1 に示すような磁気記録媒体を作製した。

【0035】

得られた各磁気記録媒体について、実施例 1 と同様にして H_c を測定し、図 2

および図3に $B_r \delta$ に対する H_c として示した。また、実施例1の膜厚15nmと同等な出力が得られる、本実施例における膜厚15nm($B_r \delta$ が70G μ m)の磁気記録媒体について、実施例1と同様にしてSNRを測定し、図4に示した。

【0036】

【実施例2】

磁性層4の材料組成のPt添加量を2at%減少させた、 SiO_2 を10mol%添加したCo-12at%Cr-10at%Ptのターゲットを用いてグラニュラー磁性層を形成することを除いて、実施例1と同様にして図1に示すような磁気記録媒体を製造した。

【0037】

得られた各磁気記録媒体について、実施例1と同様にして H_c を測定し、図3に $B_r \delta$ に対する H_c として示した。また、実施例1の膜厚15nmと同等な出力が得られる、本実施例における膜厚14nm($B_r \delta$ が70G μ m)の磁気記録媒体について、実施例1と同様にしてSNRを測定し、図4に示した。

【0038】

図2より、 H_2O 分圧を低下させることにより、磁性層の膜厚に対する H_c は、高 H_c 側にシフトしていることがわかる。 H_2O 分圧が 4×10^{-10} Torr(比較例1)の場合、磁性層膜厚が15nmでの H_c は2500Oeであるのに対して、 H_2O 分圧が 3×10^{-11} Torr(実施例2)の場合、磁性層膜厚が15nmでの H_c は3000Oeとなり、 H_c は500Oe向上した。なお、このときの残留磁束密度×膜厚積 $B_r \delta$ は、それぞれ70G μ mと同等であった。

【0039】

図3より、Pt添加量を2at%減少させた10at%(実施例2)の場合でも、 H_2O 分圧を低下させることにより、 H_2O 分圧が 4×10^{-10} TorrでPt添加量が12at%のときと同等の H_c が得られることがわかった。

【0040】

また、図4に示した線記録密度に対するSNRの変化より、最もSNR特性の優れていたものは、 H_2O 分圧を低減させ、かつPt添加量も減らしたもの(実

施例2) であることがわかる。

【0041】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によればスパッタ装置の到達圧力を改善し清浄雰囲気下にすることにより、高いHc化を図ることが可能となり、それに伴いPt添加量を減らすことができる。またそれらの技術を用いて製造した磁気記録媒体の媒体ノイズ特性は良好であり、製造コストの低減と媒体特性の向上につながる。

【0042】

また、非磁性中間層が、Ti、Cr、Zr、Hf、Ti合金、Cr合金、Zr合金、およびHf合金よりなる群から選択される物質から形成され、結晶構造が六方最密充填構造であると、より好ましい効果が得られる。

【0043】

本発明の方法および組成を用いることにより、高Hc化が図れることから、基板加熱を行う必要がなくなり、製造プロセスとの簡易化と低コスト化が図れると同時に、従来のAlガラス基板以外にも、安価なプラスチックを基板として使用することも可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の製造方法によって得られる磁気記録媒体の構成を示す断面略図である。

【図2】

実施例1および比較例1において得られた磁気記録媒体の、磁性層の残留磁束密度×膜厚積Brδの変化に伴う保磁力Hcの変化を示す図である。

【図3】

実施例2および比較例1において得られた磁気記録媒体の、磁性層の残留磁束密度×膜厚積Brδの変化に伴う保磁力Hcの変化を示す図である。

【図4】

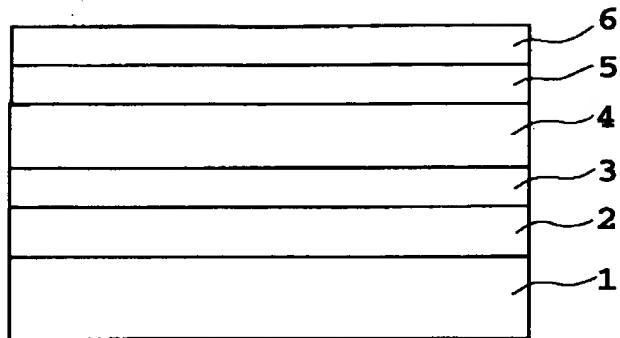
実施例1、実施例2、および比較例1において得られた磁気記録媒体の、線記録密度に対する対信号雑音比SNRを示した図である。

【符号の説明】

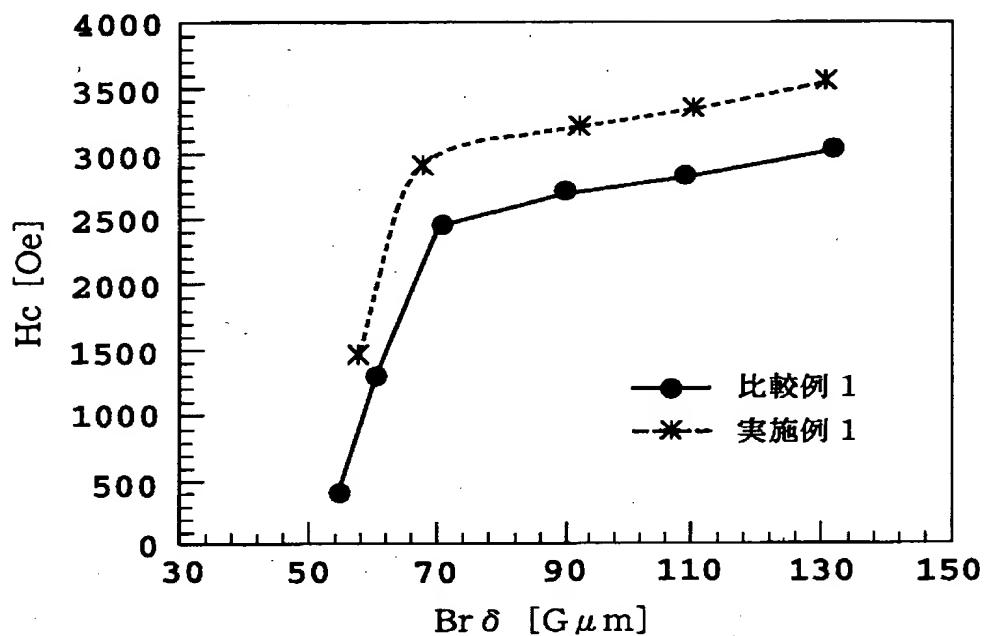
- 1 非磁性基体
- 2 非磁性下地層
- 3 非磁性中間層
- 4 磁性層
- 5 保護層
- 6 液体潤滑剤層

【書類名】 図面

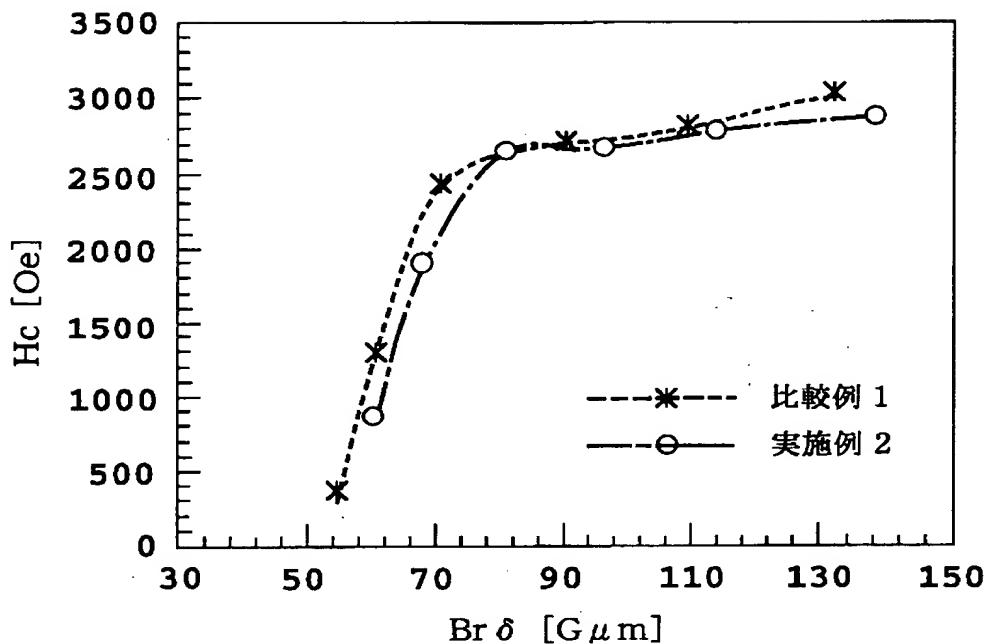
【図1】



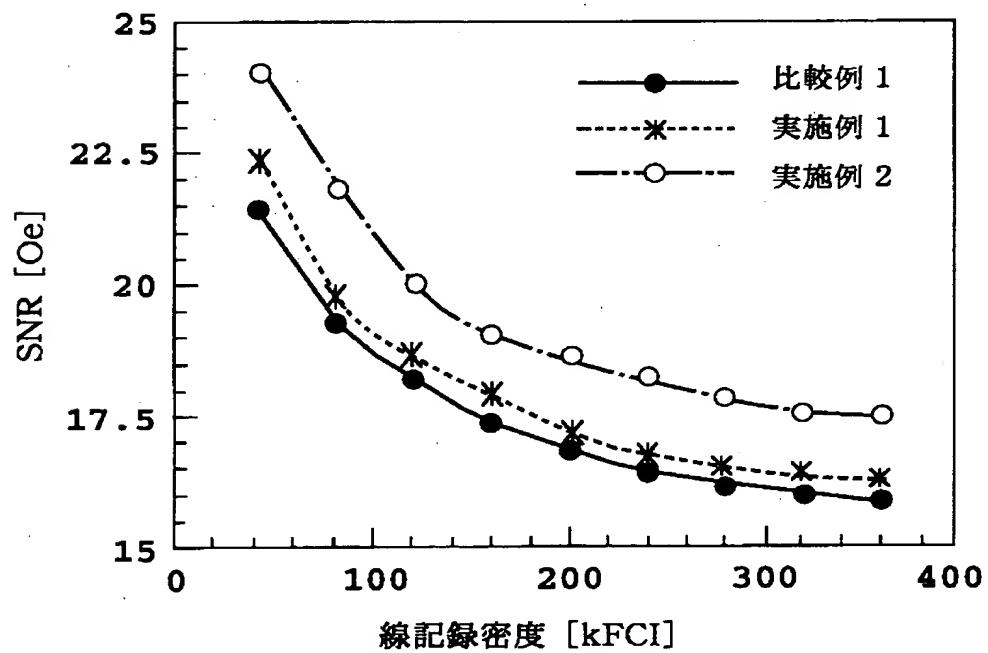
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高保磁力化、低コスト化、およびさらなる低媒体ノイズ化が達成できる磁気記録媒体およびその製造方法の提供。

【解決手段】 非磁性基体上に少なくとも非磁性下地層、非磁性中間層、磁性層、保護層、および液体潤滑剤層が順次積層された磁気記録媒体の製造方法であり、該非磁性基体上に、 H_2O の分圧が 2×10^{-10} Torr 以下のスパッタ雰囲気中でスパッタすることによって、非磁性下地層、非磁性中間層、および強磁性を有する結晶粒とそれを取り巻く非磁性粒界とからなる磁性層を順に形成する工程と、該磁性層の上に保護層を形成する工程と、該保護層の上に液体潤滑剤層を形成する工程と、を具えた磁気記録媒体の製造方法。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000005234]

1. 変更年月日 1990年 9月 5日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

氏 名 富士電機株式会社